

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000673898

WPI Acc No: 1970-10564R/197007

Pourable silicone elastomers curable at low tempera- - tures and having good adhesion

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO (GENE)

Number of Countries: 006 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 1940124	A				197007	B
FR 2016914	A				197036	
US 3527655	A				197036	
CA 888768	A				197201	
GB 1278798	A				197225	
JP 72036255	B				197237	
JP 76010276	B	19760402			197618	
DE 1967232	A	19790517			197921	
DE 1967360	A	19831208			198350	
DE 1940124	C	19840503			198419	
DE 1967232	C	19841129			198449	

Priority Applications (No Type Date): US 68751362 A 19680809

Abstract (Basic): DE 1940124 A

Pourable silicone elastomers curable at low temperatures and having good adhesion. G1-. comprises a seve-part system:- (1) 100 pts. wt. of a vinyl-blocked polysiloxane (I) where R and R' are lower alkyl, monovalent aryl 5-7C cycloalkyl or aryl having lower alkyl substituents. At least 50 mol; atoms of the R' groups are methyl and the polymer has vis. 50,000-150,000 cS at 25 degrees C. (2) 20-50 pts.wt. of an organopolysiloxane copolymer which contain the groups (R'')₃SiO_{0.5}:SiO₂ is 0.5:1-1:1 and 2.5-10% of the silicon atoms are bonded to vinyl groups. (3) 0-200 parts of a finely divided inorganic filler which does not strengthen the elastomer but reduces cost. (4) A platinum compound as catalyst. (5) A liquid organohydrogen polysiloxane of formula (R)_a(H)_bSiO_{4-a-b} / 2 which should have one hydrogen atom/silicon atom which can combine with the vinyl groups in the compound (1), R has the meaning above a = 1.00-2.00, b = 0.1-1.0 and a+b = 2.0-2.67 and there are at least 2 hydrogen atoms/silicon atom. (6) 0.1-1 parts of the liquid hydrolysed vinyl siloxane (HO)₂(R''')_y(CH₂ = CH)_zSiO_{3-y-2/2} x obtained by hydrolysis of a mixture of a vinyl trichlorosilane, R''' is a 1-8C alkyl group, x is greater than 3; y = 0.01-0.4 and z = 0.1-0.4. (7) 0-85% calculated on the total of (1)-(6) of a halogenated hydrocarbon such as trichloroethylene or 1,2 difluor-1,1,2,2 tetrachlorethane.

Derwent Class: A27; G03

International Patent Class (Additional): C08L-083/02; C09J-003/16

(51)

Int. Cl.:

C 09 j, 3/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 22 i2, 3/16

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1940 124

Aktenzeichen: P 19 40 124.2

Anmeldetag: 7. August 1969

Offenlegungstag: 12. Februar 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 9. August 1968

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 751362

(54)

Bezeichnung: Silicongummi-Kleber

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: General Electric Company, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Schüler, Dr. rer. nat. H., Patentanwalt, 6000 Frankfurt

(72)

Als Erfinder benannt: Ballard, Gerald Chester, Avcrill Park, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1940124

1940124

Dr. rer. nat. Horst Schüler

PATENTANWALT

6 Frankfurt/Main 1, den 5. August 1969

Niddastraße 52

Telefon (0611) 237220

Postscheck-Konto: 282 420 Frankfurt/M.

Bank-Konto: 523/3168

Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

1224-8DW-808

GENERAL ELECTRIC COMPANY

1 River Road

Schenectady, N.Y./U.S.A.

Silicongummi-Kleber

Die vorliegende Erfindung betrifft gießbare elastomere Siliconmassen, die bei mäßigen Temperaturen unter Bildung eines Silicongummis aushärtbar sind, der an den Oberflächen, mit denen er während des Aushärtens in Kontakt steht, fest klebt.

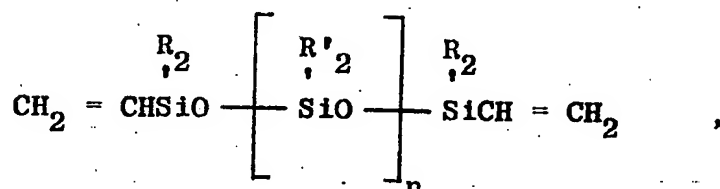
Bekannt sind Silicon-Gußmassen, die bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen zu Elastomeren aushärten. Allen bisher bekannten Massen dieser Art auf der Basis eines Härtungssystems des SiH-Olefin-Additionstypus fehlt jedoch im allgemeinen die Fähigkeit, an anderen Materialien zu haften. Alle bei Raumtemperatur gießbaren und aushärt-

909887/1430

baren Massen zeigten eine so schwache Haftung, daß sie für Verwendungen, wie z. B. für die Reparatur von gebrochenen oder beschädigten Siliconformen, nicht brauchbar waren. Durch diese mangelnde Haftung wurde die Anwendung dieser Materialien auf Verwendungen beschränkt, bei denen ein zäher, präzisionsgehärteter Silicongummi verlangt wurde, wie z. B. auf die Herstellung von Preßformen für verschiedenartige Teile, sowie auf andere Verwendungen außerhalb des Gebietes der festklebenden Stoffe.

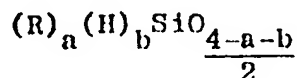
Die vorliegende Erfindung betrifft neue gießbare Massen, die bei mäßigen Temperaturen wärmehärtbar sind und an Substraten, wie z. B. an Glas, Kunststoffen, Metallen usw. mit einer Zähigkeit kleben, daß eher der gehärtete Silicongummi als die Klebstelle bricht. Diese Massen enthalten:

- 1) 100 Gewichtsteile eines flüssigen vinyl-kettenblockierten Polysiloxans der allgemeinen Formel:



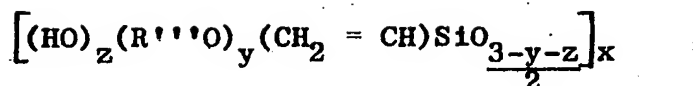
worin R und R' aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Kohlenstoffatomen im Ring und der einkernigen Arylreste mit niedrigen Alkylgruppen gewählt sind, wobei mindestens 50 Mol% der R'-Reste Methyl-Reste sind und n einen Wert aufweist, der ausreicht, um eine Viskosität von 1 000 - 750 000 cSt bei 25°C, vorzugsweise 50 000 - 150 000 cSt zu ergeben,

- 2) 0 - 50, vorzugsweise 20 - 50 Gewichtsteile eines Organopolysiloxancopolymeren aus $(R'')_3SiO_{0,5}$ -Einheiten, $(R'')_2SiO$ -Einheiten und SiO_2 -Einheiten, worin R'' aus der Gruppe der Vinylreste und aus der Gruppe der niederen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit niederen Alkylgruppen gewählt ist, wobei das Verhältnis der $(R'')_3SiO_{0,5}$ -Einheiten : SiO_2 -Einheiten etwa 0,5 : 1 bis 1 : 1 beträgt und worin 2,5 - 10 Mol% der Siliciumatome an Silicium gebundene Vinylgruppen enthalten,
- 3) 0 - 200 Gewichtsteile eines feinteiligen anorganischen Füllstoffs, der die Siliconelastomeren nicht verstärkt,
- 4) einen Katalysator aus der Gruppe Platin und der Platinverbindungen,
- 5) eine Menge eines flüssigen Organohydrogenpolysiloxans der Formel:



die ausreicht, 0,5 - 1,2 , vorzugsweise 1,0 an Silicium gebundene Wasserstoffatome je an Silicium gebundener Vinylgruppe in der unter 1) beschriebenen Masse zu ergeben, worin R die vorstehend beschriebene Bedeutung, a einen Wert von 1,00 - 2,00, b einen Wert von etwa 0,1 - 1,0 und die Summe von a + b etwa 2,0 - 2,67 beträgt, wobei mindestens zwei an Silicium gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen,

- 6) 0,1 - 1 Gewichtsteile eines flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats der allgemeinen Formel:



das durch Hydrolyse einer Mischung eines Vinyltrichlor-silans und eines Vinyltrialkoxysilans, z. B. eines Vinyl-triäthoxysilans erhalten wurde, worin R''' einen niedrigen Alkylrest bedeutet, der 1-8 Kohlenstoffatome aufweist, x eine Zahl größer als 3, y einen Wert von 0,01 - 0,4, vorzugsweise einen Wert von 0,05 - 0,1 und z einen Wert von 0,1 - 0,4, vorzugsweise 0,2 - 0,4, aufweist,

- 7) 0 - 85 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorstehend beschriebenen Mischung, eines Halogenkohlenstoff-Katalysators als Inhibitor aus der Gruppe der Halogenkohlenstoffverbindungen, die zwei Kohlenstoffatome und mindestens drei Halogensubstituenten tragen, wobei die Halogensubstituenten ein Atomgewicht von weniger als 126 aufweisen und sich an irgendeiner Stelle des Moleküls befinden.

Wird ein vollständig transparenter Schichtstoff gewünscht, so wird das flüssige Vinylsiloxanhydrolysat gem. 6) nicht in die Mischungen eingemischt, sondern zur Grundierung der transparenten, miteinander zu verbindenden Oberflächen verwendet. Das Hydrolysat wird im allgemeinen auf die Oberflächen in einer äthanolischen Lösung aufgebracht, die 3 - 6 Gew.% Hydrolysat enthält.

Die erfindungsgemäßen Massen werden dadurch hergestellt, daß alle vorstehend beschriebenen und zusätzlich alle weiteren im folgenden zu beschreibenden Komponenten miteinander vermischt werden und die Mischung auf der Aushärtungstemperatur gehalten wird. Die Massen härten bei Temperaturen zwischen etwa 50°C oder niedriger bis zu Temperaturen in der Größenordnung von 110°C oder höher aus, was von der jeweils verwendeten Menge des in der Masse anwesenden Platinkatalysators

und von der Aushärtungszeit abhängig ist. Ebenso können die Massen dadurch vor dem Aushärten bewahrt werden, daß sie bei verminderten Temperaturen, wie z. B. bei einer Temperatur von 0°C gehalten werden, in welchem Fall alle Komponenten über längere Zeiträume, ohne auszuhärten, aufbewahrt werden können. Die Massen können auch dadurch vor dem Aushärten bewahrt werden, daß einer der vorstehend beschriebenen Halogenkohlenstoffkatalysatoren als Inhibitor verwendet wird.

Abhängig von der Viskosität der verschiedenen im Reaktionsgemisch verwendeten Komponenten und von der Menge des in das Reaktionsgemisch eingegebenen Füllstoffs können die Massen leichtfließende bis zu träge-fließende Flüssigkeiten sein. Ungeachtet der Fließcharakteristika der erfindungsgemäßen Massen und der Anteile der verschiedenen Komponenten härten die Massen zu einem harten, zähen Siliconelastomeren aus, wenn sie während des verlangten Zeitraums auf der Aushärtungstemperatur gehalten werden. Die erfindungsgemäßen Massen sind durchsichtig oder opak und die Farbe des gehärteten Produktes wird von den, den Massen zugesetzten Füllstoffen und den anderen farbgebenden Mitteln bestimmt. Kommt einer der vorstehend beschriebenen Halogenkohlenstoffinhibitoren in den erfindungsgemäßen Massen zur Anwendung, so kann die Viskosität der vinylhaltigen Flüssigkeit bis zu einer Größenordnung von 3 000 000 cSt erhöht werden, ohne daß die leichte Bearbeitbarkeit des Materials verloren geht.

Alle Komponenten der erfindungsgemäßen Masse sind dem Fachmann bekannt. Typische Beispiele für die vinyl-kettenblockierte Organopolysiloxankomponente sind verschiedene Masse im Rahmen der Formel 1), in der die durch R und R' dargestellten einwertigen Kohlenwasserstoffreste niedere Alkylreste mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Octylreste usw.; einkernige Arylreste, wie z. B. Phenyl-, Toly-, Xylylreste usw.; Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen, wie z. B. Cyclohexyl-, Cycloheptylreste usw. und

einkernige Arylreste mit niederen Alkylgruppen, wie z. B. Benzyl-, Phenyläthylreste usw. umfassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden alle durch R und R' dargestellten Reste aus der Gruppe der Methyl- und Phenylreste gewählt und in einer bevorzugten speziellen Masse sind alle durch R und R' dargestellten Reste Methylreste.

Das aus der Komponente 2) der erfindungsgemäßen Massen bestehende Organopolysiloxanopolymer wurde als R''-Reste enthaltend definiert, die Vinyl- oder einwertige Kohlenwasserstoffreste ohne aliphatische Ungesättigtheit sein können, bei denen mindestens der genannte Anteil R''-Gruppen Vinyl bedeutet. Die R''-Reste, die keine Vinylreste sind, haben die gleiche Bedeutung wie die R- und R'-Reste der Formel 1) und wie diese Reste sind alle einwertigen Kohlenwasserstoffreste ohne aliphatische Ungesättigtheit vorzugsweise Methylreste. Die Vinylreste können entweder als Teil der $(R'')_3SiO_{0,5}$ -Reste oder der $(R'')_2SiO$ -Reste vorliegen oder in beiden Resten anwesend sein.

Im allgemeinen werden die verschiedenen Typen der Siloxaneinheiten in der Copolymerenkomponente 2) mit der Maßgabe gewählt, daß das Verhältnis der $(R'')_3SiO_{0,5}$ -Einheiten : SiO_2 -Einheiten zwischen 0,5 : 1 und 1 : 1 beträgt. Die $(R'')_2SiO$ -Einheiten liegen vorzugsweise in einer Menge von 1 - 10 Mol%, bezogen auf die gesamte Molzahl der Siloxaneinheiten im Copolymeren, vor. Ungeachtet der Tatsache, wo sich die an Silicium gebundenen Vinyl-Reste im Copolymeren befinden, sollen die an Silicium gebundenen Vinyl-Reste in einer Menge von 2,5 - 10,0 Mol% der Copolymerenkomponente 2) vorliegen.

Die Copolymerenkomponente 2) ist ein festes harzartiges Material und meistens als Lösung in einem Lösungsmittel wie z. B. Xylol oder Toluol im allgemeinen als 40 - 60 gew.%ige Lösung im Handel erhältlich. Zur leichteren Handhabung der

erfindungsgemäßen Massen wird diese Lösung der Copolymerenkomponente 2) in einem Teil oder in der ganzen vinyl-ketten-blockierten Polysiloxankomponente 1) aufgelöst. Der Anteil der Lösung der Komponente 2) wird mit der Maßgabe gewählt, daß die gewünschte Menge der Komponente 2) erhalten wird, wenn die Lösung mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Masse vermischt wird. Die feinteilige Füllstoffkomponente 3) ist fakultativ. Die Aufgabe des feinteiligen Füllstoffs besteht nicht darin, das Siliconelastomere zu verstärken, weshalb im allgemeinen verstärkende Siliconfüllstoffe nicht verwendet werden. Die Hauptaufgabe des feinteiligen Füllstoffs besteht darin, die Massen zu strecken und dadurch deren Kosten herabzusetzen. Die Wirkung des Füllstoffs in den Massen besteht im allgemeinen darin, die Härte des gehärteten Produktes zu erhöhen. Die die Komponente 3) bildenden feinteiligen anorganischen Füllstoffe können feinteiliges anorganisches Material nahezu jeder Art umfassen, wie z. B. gemahlener Quarz, Titandioxid, Calciumsilicat, Eisen (II)oxid, Chrom(III)oxid, Calciumsulfid, Glasfasern, Calciumcarbonat, Ruß, Lithophon, Talk usw.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Katalysator zur Anwendung kommende Platinkomponente 4) umfaßt alle bekannten Platinkatalysatoren, die die Reaktion zwischen siliciumgebundenen Wasserstoffresten und siliciumgebundenen Vinylresten katalysieren. Diese Materialien umfassen die verschiedenartigen feinteiligen Katalysatoren des elementaren Platins, wie z. B. die in der US Patentschrift 2 970 150 beschriebenen, die Chloroplatinsäure-Katalysatoren der US Patentschrift 2 823 218, die Platinwasserstoff-Komplexe der US Patentschrift 3 159 601 und 3 159 662, ebenso wie die Platin-Koordinationskatalysatoren der US Patentschrift 3 220 972. Ungeachtet des Typus des verwendeten Platinkatalysators wird der Katalysator in einer Menge verwendet, die ausreicht, etwa 10^{-3} bis 10^{-6} Grammatome Platin je Mol des siliciumgebundenen Vinylrestes in der Masse zu ergeben.

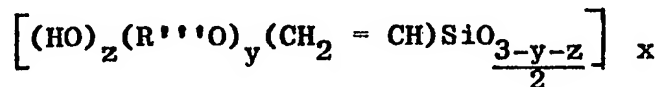
Die Organohydrogenpolysiloxan-Komponente 5) ist im allgemeinen

eine Verbindung von verhältnismäßig einfacher molekularer Struktur und manchmal ein Gemisch solcher Verbindungen. Eine charakteristische Eigenheit des Organohydropolysiloxans besteht darin, daß es im Durchschnitt mindestens zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome je Molekül trägt. Ist die Komponente 2) in der Masse nicht anwesend und wird das hydrolysierte Vinyltrialkoxysilan als Grundierung und nicht als gleichmäßig verteilte Komponente der elastomeren Masse verwendet, enthält das Organohydrogen-polysiloxan im Durchschnitt mehr als zwei siliciumgebundene Wasserstoffatome je Molekül, so daß es als Vernetzungsmittel wirksam sein kann. Eines der siliciumgebundenen Wasserstoffatome des Moleküls reagiert mit einem an Silicium gebundenen Vinylrest einer der Komponenten 1) und 2). Ein zweites an Silicium gebundenes Wasserstoffatom reagiert mit einem anderen dieser an Silicium gebundenen Reste und ein drittes an Silicium gebundenes Wasserstoffatom reagiert mit einem anderen dieser an Silicium gebundenen Reste usw.

Ein Beispiel eines speziellen Organohydrogenpolysiloxans, das bei der Ausführung der Erfindung Verwendung finden kann, ist 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan, das einen an Silicium gebundenen Methylrest und ein an Silicium gebundenes Wasserstoffatom je Siliciumatom aufweist. Eine andere Substanz ist z. B. dimethylwasserstoff-kettenblockiertes Polydimethylsiloxan, das 2 bis 3 Siliciumatome im Molekül trägt. Ein anderer Typus ist eine Verbindung, die ein Copolymeres aus Dimethylsiloxan, Methylwasserstoffsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten darstellt und 2 bis 5 oder 10 oder mehr Siliciumatome je Molekül trägt. Ein weiteres Beispiel eines brauchbaren Verbindungstypus ist eine Verbindung, die 3 Dimethylwasserstoffsiloxaneinheiten und eine Monomethylsiloxaneinheit je Molekül trägt. Ein weiteres brauchbares Material ist eine niedrigviskose Flüssigkeit, die aus Dimethylwasserstoffsiloxaneinheiten und SiO_2 -Einheiten im Molverhältnis 2 : 1 besteht. Zusätzlich zu den an Silicium gebundenen Methylresten, wie in den vorstehend genannten speziellen Verbindungen, können diese Organowasserstoffpolysiloxane auch eine Vielzahl anderer organischer Reste tragen, obgleich die bevorzugten Materialien

die sind, in denen alle R'''-Reste der Formel 2) Methylreste sind. Der Ersatz eines geringen Anteils der Methylreste durch Phenylreste hat keine nachteiligen Folgen.

Das flüssige Vinylsiloxanhydrolysat



der Komponente 6) der erfindungsgemäßen Masse wurde als R'''-gruppenhaltig, die niedrige Alkylreste sein können, definiert. Durch R''' dargestellte niedrige Alkylreste umfassen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Octylreste usw. R''' ist vorzugsweise ein Äthylrest. Das flüssige Vinylsiloxanhydrolysat ist die Komponente der Mischung, welche für die Klebeeigenschaften verantwortlich ist. Das flüssige Vinylsiloxanhydrolysat wird dadurch hergestellt, daß zu einer Kohlenwasserstofflösung eines Gemisches eines Vinyltrialkoxysilans, vorzugsweise Vinyltriäthoxysilans und Vinyltrichlorsilans, Wasser hinzugegeben wird. Das Verhältnis des Vinyltriäthoxysilans zum Vinyltrichlorsilan beträgt, bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise 5 : 1, obwohl es zwischen 3 : 1 bis 6 : 1 schwanken kann.

Nach Hydrolyse wird der Alkohol, Wasser, HCl und das Lösungsmittel dadurch entfernt, daß zuerst bei Atmosphärendruck und anschließend durch Abziehen im Vakuum ein dickflüssiges Vinylsiloxanhydrolysat erhalten wird. Das Produkt enthält, bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise 3 bis 5 % Alkoxygruppen, vorzugsweise Äthoxygruppen. Andere hydrolysierbare Silane können in geringen Mengen zusammen mit dem hydrolysierbaren Vinylsilan cohydrolysiert werden, ohne daß hierdurch die Eigenschaften des als Produkt erhaltenen Vinylsiloxanhydrolysates nachteilig beeinflusst werden. Im Anschluß an die Hydrolyse kann das Wasser und der Alkohol durch physikalische Trennverfahren entfernt werden, worauf das Lösungsmittel zuerst durch Anwendung von Wärme und anschließend durch Abziehen im Vakuum

bei etwa 80 - 90°C entfernt wird.

Die als Inhibitor wirkende Halogenkohlenstoffkomponente 7) wird aus der Gruppe der Halogenkohlenstoffverbindungen ausgewählt, die zwei Kohlenstoffatome und mindestens drei Halogensubstituenten tragen. Der bevorzugte Inhibitor ist Perchloräthylen. Es können jedoch auch andere Inhibitoren, wie z. B. Trichloräthylen und 1,2-Difluor-1,1,2,2-tetrachloräthan als sehr wirksame Inhibitoren verwendet werden.

Der Halogenkohlenstoff-Inhibitor wird vor der Wärmehärtung durch Abdampfen entfernt und beeinflusst die Wärmehärtbarkeit der erfindungsgemäßen Massen nicht. Die Topfzeit des flüssigen und härtbaren Siliconelastomeren wird gleichfalls durch die Anwesenheit des flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats verbessert.

Obwohl die erfindungsgemäßen Massen lediglich durch Vermischen der verschiedenen Komponenten auf irgendeine gewünschte und vorstehend beschriebene Weise erhalten werden können, werden aus praktischen Gründen diese Massen häufig in zwei getrennten Anteilen oder Ansätzen hergestellt, die erst zu dem Zeitpunkt zusammengebracht werden, zu dem die Massen in den festen gehärteten, elastischen Zustand überführt werden. Wird mit zwei Ansätzen gearbeitet, so werden aus praktischen Gründen in dem ersten Ansatz die vinyl-kettenblockierte Polysiloxankomponente 1), die Organopolysiloxan-Copolymerkomponente 2), wenn sie in der fertigen Masse enthalten sein soll, die Katalysatorkomponente 4), etwas oder alles des feinteiligen Füllstoffs, wenn eine feinteilige Füllstoffkomponente 3) verwendet wird, das flüssige Vinylsiloxanhydrolysats 6) und etwas oder alles des Halogenkohlenstoff-Inhibitors, aufgenommen, wenn ein Halogenkohlenstoff-Inhibitor 7) Verwendung findet. Der zweite Ansatz enthält als wesentliche Hauptkomponente die Organowasserstoff-Polysiloxankomponente 5), obwohl aus praktischen Gründen der zweite Ansatz auch einen Teil der vinyl-kettenblockierten Polysiloxankomponente 1), etwas oder alles des Vinylsiloxanhydrolysats 6), einen Teil irgendeines verwendeten feinteiligen Füllstoffs 3) und einen Teil oder alles

des verwendeten Halogenkohlenstoffkatalysators als Inhibitor 7) enthalten kann. Durch Abmessung der Menge der vinyl-ketten-blockierten flüssigen Polysiloxankomponente 1), der Füllstoffkomponente 3), des flüssigen Vinylsiloxanhydrolysates 6) und des Halogenkohlenstoffkatalysators als Inhibitor 7) können im zweiten Ansatz das gegenseitige Verhältnis der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen benötigten Ansätze reguliert werden. Vorzugsweise werden jedoch das Vinylsiloxanhydrolysat 6) nicht in den zweiten Ansatz aufgenommen, da es die Lagerbeständigkeit des zweiten Ansatzes durch sehr langsame Reaktion mit der Organowasserstoffpolysiloxankomponente 5) vermindert. Im allgemeinen ist die Verteilung der Komponenten auf die zwei Ansätze von einer Art, daß 0,1 bis 1 Gewichtsteile des zweiten Ansatzes je Gewichtsteil des ersten Ansatzes verwendet werden. Bei der Auswahl der Komponenten der beiden Ansätze sollen am besten die Katalysatorkomponente 4) und die Organowasserstoffpolysiloxankomponente 5) nicht in dem gleichen Ansatz enthalten sein.

Wird mit zwei Ansätzen gearbeitet, so werden die beiden Komponenten in dem Zeitpunkt der Verwendung lediglich miteinander vermischt und die Mischung so lange auf Härtungstemperatur gehalten bis die Aushärtung vollständig zu Ende ist. Im allgemeinen kann eine vollständige Aushärtung mit Zeiten erhalten werden, die sich von 8 Stunden bei 80°C bis zu 10 oder 20 Minuten bei einer Temperatur von etwa 100°C erstrecken. Die Aushärtungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration des Katalysators und der Aushärtungstemperatur.

Die Einzelheiten der Aushärtung der erfindungsgemäßen Massen hängen von ihrer jeweiligen Verwendung ab. Werden die Massen zur Umhüllung elektronischer und ähnlicher Teile verwendet, so wird das betreffende Teil in einen Behälter eingebracht, die erfindungsgemäß härtbare Masse in den Behälter eingegossen und der Behälter während des gewünschten Zeitraums auf Härtungstemperatur gehalten. Sollen mittels der härtbaren Massen gebrochene Siliconteile ausgebessert werden, die aus mit polyäthylengefülltem Siliciumgummi bestehen, so

werden die Formteile an ihrer Bruchstelle mit der erfindungsgemäßen härtbaren Masse überzogen, anschließend zusammengehalten und die härtbare Masse erwärmt.

Soll aus den erfindungsgemäßen Massenein transparentes Formteil hergestellt werden, das an Glas oder transparenten Kunststoffen haftet, so wird das flüssige Vinylsiloxanhydrolysat mit den anderen Komponenten des einen oder der beiden Ansätze nicht vermischt. Stattdessen wird eine Lösung des flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats zur Grundierung der transparenten Oberfläche verwendet. Wird die Masse in Kontakt mit der mit dem flüssigen Vinylsiloxanhydrolysat grundierten transparenten Oberfläche ausgehärtet, so wird eine ausgezeichnete Haftung erzielt. Sollen die transparenten erfindungsgemäßen Massen als Zwischenschicht in einem Polymethylmethacrylatglas-Schichtstoff für Windschutzscheiben in Flugzeugen Verwendung finden, so werden das Polymethylmethacrylat und die Glasschichten zuerst mit einer Lösung des flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats überzogen. Man läßt das Lösungsmittel verdampfen und gießt die härtbare Masse lediglich in den freien Raum zwischen den parallelen, voneinander im Abstand befindlichen transparenten Polymethylmethacrylat- bzw. Glasteilen und läßt bei einer geeigneten Temperatur, wie z. B. etwa 50°C, aushärten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der folgenden Beispiele näher beschrieben. Hierbei beziehen sich alle Teile auf das Gewicht, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt ist.

Beispiel 1

Ein flüssiges Vinylsiloxanhydrolysat wurde dadurch hergestellt, daß langsam 5 200 Teile Wasser in einen Kolben eingegeben wurden, der 2 000 Vinyltriäthoxysilan, 1 750 Toluol und 400 Teile Vinyltrichlorsilan enthielt. Nachdem die Zugabe beendet war, trat eine Trennung des Gemisches in 2 Schichten ein. Die das

flüssige Vinylsiloxanhydrolysat enthaltende Lösung wurde in einen zweiten Kolben überführt. Zu dieser Lösung wurden 42 Teile Wasser zugegeben. Die Lösung wurde auf 115°C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel und das Wasser bei Atmosphärendruck abgezogen. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und abfiltriert. Nach dem Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum aus der Lösung bei 87°C (21 mm Hg) abgezogen. Das verbleibende flüssige Vinylsiloxanhydrolysat war eine Flüssigkeit von hoher Viskosität, die mehr als 98 % Feststoffe und einen Alkoxygehalt von 4 % enthielt.

Ein Teil des erhaltenen flüssigen Vinylsiloxanhydrolyсата wurde zu 300 Teilen eines flüssigen dimethylvinyl-kettenblockierten Dimethylpolysiloxans einer Viskosität von 100 000 cSt und 30 Teilen eines Copolymeren aus Trimethylsiloxaneinheiten, SiO_2 -Einheiten und Methylvinylsiloxaneinheiten zugegeben. Die verschiedenen Einheiten waren in einer Menge anwesend, die ausreichte, 0,8 Trimethylsiloxaneinheiten je SiO_2 -Einheit zu ergeben, wobei die Methylvinylsiloxaneinheiten in einer Menge vorlagen, daß 7,0 Mol% Siliciumatome als Teil der Methylvinylsiloxaneinheiten und die restlichen Siliciumatome als Teil einer Trimethylsiloxaneinheit oder einer SiO_2 -Einheit vorlagen. Anschließend wurde eine ausreichende Menge des Platin-Koordinationskatalysators, nach Beispiel 1 der US Patentschrift 3 220 972, hinzugegeben, so daß 2×10^{-5} Teile Platin je Mol der an Silicium gebundenen Vinylgruppen in der gesamten Masse erhalten wurde. Zu dieser Mischung wurden anschließend 6,5 Teile eines dimethylvinyl-kettenblockierten Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 3 500 cSt und 6,5 Teile eines flüssigen Copolymeren aus Dimethylwasserstoffsiloxaneinheiten und SiO_2 -Einheiten, die im Durchschnitt 2 der Dimethylwasserstoffsiloxaneinheiten je SiO_2 -Einheit enthielten, zugegeben. Die erhaltene fertige Masse war ein durchsichtiges, hitzehärtbares Material.

Es wurde eine durchscheinende Scheibe für eine Duschkabine hergestellt, indem der wärmehärtbare Klebstoff zwischen zwei Platten aus Polymethylmethacrylat eingegossen wurde. Der erhaltene Schichtstoff wurde in einen Ofen eingegeben und während 8 Stunden bei 85°C erhitzt.

Es wurden zahlreiche Scheiben für Duschkabinen hergestellt. Versuche, die Scheibe aufzuspalten, führten zu einem Bruch der Polymethylmethacrylatplatten ehe die Bindung der Platten an das ausgehärtete Siliconelastomere versagte.

Beispiel 2

Ein selbstklebender Silicongummi wurde aus einem Teil des flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats nach Beispiel 1, 300 Teilen eines dimethylvinyl-kettenblockierten flüssigen Dimethylpoly-siloxans mit einer Viskosität von 100 000 cSt, 30 Teilen eines Copolymeren aus Trimethylsiloxaneinheiten, SiO_2 -Einheiten und Methylvinylsiloxaneinheiten hergestellt. Die verschiedenen Einheiten lagen in einer Menge vor, die ausreichte, 0,8 Trimethylsiloxaneinheiten je SiO_2 -Einheit zu ergeben, wobei die Methylvinylsiloxaneinheiten in einer Menge von 7,0 Mol% Siloxan-atome als Teil der Methylvinylsiloxaneinheiten und die restlichen Siliciumatome als Teil einer Trimethylsiloxan- oder einer SiO_2 -Einheit vorlagen. Es wurde eine ausreichende Menge des Platin-Koordinationskatalysators nach Beispiel 1 der US Patentschrift 3 220 972 hinzugegeben, so daß 2×10^{-5} Teile Platin je siliciumgebundene Vinylgruppe in der ganzen Masse erhalten wurden. Zu dieser Mischung wurden anschließend 6,5 Teile eines flüssigen dimethylvinyl-kettenblockierten Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 3 500 cP, 6,5 Teile eines flüssigen Copolymeren aus Dimethylwasserstoffsiloxan und SiO_2 -Einheiten hinzugegeben, die im Mittel zwei der Dimethylwasserstoffsiloxaneinheiten je SiO_2 -Einheit aufwiesen, sowie 65 Teile eines feinteiligen Quarzes mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 5μ und 3 Teile eines Pigmentes auf Kobaltbasis zugegeben, um der Masse eine blaue Farbe zu

zu verleihen. Die Komponenten wurden gründlich vermischt.

Eine 6 x 6 Zoll breite und 1/8 Zoll tiefe Zinnform wurde mit Seife als Trennmittel ausgerüstet. Ein Teil der gründlich vermischten Komponenten wurde in die Form eingegossen, die Form anschließend in einem Ofen eingegeben und während 3 Stunden auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde die Form aus dem Ofen entnommen und abgekühlt. Die in die Form eingegebene Mischung war zu einer zähen Gummiplatte ausgehärtet. Der Gummi zeigte eine Dehnung von mehr als 200 %, eine Zugfestigkeit von 56 kg/cm² (800 psi), eine Zerreißfestigkeit von 16 kg/cm (93,5 pounds per inch) und eine Shore A Härte von 62. Andere Teile des ungehärteten, gründlich vermischten Materials wurden dazu verwendet, um Glas an Glas, Eisen an Eisen, Kupfer an Kupfer, Aluminium an Aluminium, Glas an Polymethylmethacrylat usw. zu kleben. Bestand eine Schicht des Schichtstoffes aus Polymethylmethacrylat, so wurde eine Härtingszeit von 8 Stunden bei 85°C angewandt. In allen anderen Fällen wurde die Härtung bei 120°C während einer Stunde durchgeführt. Nach dem Aushärten wurde an der überlappenden Stelle eine Scherfestigkeit von 63 kg/cm² (900 psi) festgestellt. Bei allen Versuchen zur Feststellung der Haftfestigkeit der zwischen dem Elastomeren und dem Substrat erzeugten Bindung brach entweder das Elastomere oder das Substrat ehe die Bindung zwischen dem Substrat und dem Elastomeren versagte.

Eine mit einem Füllstoff aus Polyäthylen gefüllte Form aus Silicongummi, die eine schwere Beschädigung aufwies, wurde dadurch repariert, daß die zu vereinigenden Oberflächen mit dem selbstklebenden Silicongummi des vorliegenden Beispiels bestrichen, die Oberflächen vereinigt und anschließend der selbstklebende Silicongummi in der Wärme ausgehärtet wurde.

Die Ausbesserung beeinträchtigte die Verwendung der Form, die für die Herstellung von Möbelteilen verwendet wurde, in keiner Weise.

Es wurde eine aus vielen Teilen polyäthylengefüllten Silicongummis bestehende Form dadurch hergestellt, daß die Teile mit dem Klebstoff des vorliegenden Beispiels fest miteinander verbunden wurden.

Beispiel 3

Eine flüssige Lösung des Vinylsiloxanhydrolysats wurde dadurch hergestellt, daß langsam 38 Teile Wasser in einen Kolben eingegeben wurden, der 45 g Methyltriäthoxysilan, 142,5 g Vinyltriäthoxysilan, 95,0 g wasserfreien Alkohol und 0,25 g Vinyltrichlorsilan enthielt. Die Zugabe des Wassers erfolgte über einen Zeitraum von 3 Minuten. Das Hydrolysat wurde während einer halben Stunde bei 79°C unter Rückfluß erhitzt und ergab eine flüssige Lösung des Vinylsiloxanhydrolysats, die 25 Gew.% Feststoffe enthielt. Die Lösung wurde mit wasserfreiem Methanol auf einen Feststoffgehalt von 3 Gew.% verdünnt.

Durch Beschichten einer Glasplatte und einer Platte aus Polymethylmethacrylat mit der vorstehend beschriebenen Hydrolysatlösung wurde dadurch eine Windschutzscheibe hergestellt, daß man das Lösungsmittel verdampfen ließ und anschließend die Platten gegenseitig mit einem Siliconelastomeren verband.

Das Siliconelastomere wurde durch Vermischen von 750 Teilen eines dimethylvinyl^{silyl}-kettenblockierten Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 4 000 cSt mit 250 Teilen eines Copolymeren aus Trimethylsiloxaneinheiten, SiO_2 -Einheiten und Methylvinylsiloxaneinheiten hergestellt. Die verschiedenen Einheiten lagen in einer Menge vor, die ausreichte, 0,8 Trimethylsiloxaneinheiten je SiO_2 -Einheit zu ergeben, wobei die Methylvinylsiloxaneinheiten in einer Menge vorlagen, daß 7,0 Mol% der Siliciumatome als Teil der Methylvinylsiloxaneinheiten und die restlichen Siliciumatome als Teil einer Trimethylsiloxaneinheit oder einer SiO_2 -Einheit vorlagen. Anschließend wurde eine ausreichende Menge des Platin-Koordinationskatalysators nach Beispiel 1 der US Patentschrift 3 220 972 hinzugegeben, so daß

2×10^{-5} Teile Platin je Mol der an Silicium gebundenen Vinylgruppen in der gesamten Masse erhalten wurden. Zu dieser Mischung wurden anschließend 50 Teile eines dimethylvinylkettenblockierten Dimethylsiloxans, das eine Viskosität von 3 500 cSt aufwies und 50 Teile eines flüssigen Copolymeren einer Viskosität von 10 cSt aus Dimethylwasserstoffsiloxan-Einheiten und SiO_2 -Einheiten, die im Durchschnitt zwei Dimethylwasserstoffsiloxan-Einheiten je SiO_2 -Einheit enthielten, zugegeben.

Die erhaltene Mischung war eine durchsichtige Flüssigkeit. Die Polymethylmethacrylatplatte und die Glasplatte wurden in paralleler, im gegenseitigen Abstand befindlichen Anordnung gehalten und anschließend die durchsichtige Mischung zwischen die beiden Platten gegossen. Die immer noch feste, zueinander in paralleler Anordnung gehaltenen Platten wurden während 8 Stunden in einem Ofen bei 85°C eingegeben. Nach Verlauf von 8 Stunden wurde die Temperatur langsam auf Raumtemperatur gesenkt und die erhaltene Schichtstoff-Windschutzscheibe aus dem Ofen entfernt. Der gebildete Schichtstoff zeigte eine extreme Festigkeit und Bruchbeständigkeit. Die Bindung zwischen dem Silicon und den beiden Platten war so stark, daß es nicht möglich war, die Windschutzscheibe in ihre Schichten aufzuspalten, ohne entweder die Glas- oder die Polymethylmethacrylat-schicht zu zerstören. Es wurden zahlreiche Windschutzscheiben hoher Qualität hergestellt.

Beispiel 4

Ein selbstklebendes Silicongummi wurde dadurch hergestellt, daß 11 Teile des flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats nach Beispiel 1, 735 Teile eines dimethylvinylsilylkettenblockierten Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 4 000 cSt, 190 Teile eines Copolymeren aus Trimethylsiloxaneinheiten, SiO_2 -Einheiten und Methylvinylsiloxaneinheiten vermischt wurden. Die verschiedenen Einheiten lagen in einer Menge vor, die ausreichte, 0,8 Trimethylsiloxaneinheiten je SiO_2 -Einheit zu ergeben, wobei

das Methylvinylsiloxan in einer Menge vorlag, daß 7,0 Mol% der Siliciumatome als Teil der Methylvinylsiloxaneinheiten und die restlichen Siliciumatome als Teil einer Trimethylsiloxan- oder einer SiO_2 -Einheit vorlagen. Hierzu wurden ausreichende Mengen des Platin-Koordinationskatalysators nach Beispiel 1 der US Patentschrift 3 220 972 zugesetzt, so daß 2×10^{-5} Teile Platin je Mol der siliciumgebundenen Vinylgruppen in der ganzen Masse erhalten wurden. Zu dieser Mischung wurden anschließend 175 Teile eines dimethylvinyl-kettenblockierten flüssigen Dimethylsiloxans, das eine Viskosität von 3 500 cSt aufwies, 175 Teile eines flüssigen Copolymeren einer Viskosität von 10 cSt aus Dimethylwasserstoffsiloxaneinheiten und SiO_2 -Einheiten, das im Mittel 2 Dimethylwasserstoffeinheiten je SiO_2 -Einheit enthielt, 80 Teile eines feinteiligen Natriumtitanates, 110 Teile sehr kleiner Glasteilchen, 50 Teile Quarz einer Teilchengröße von $5 \mu\text{m}$, 50 Teile feinteiligen Calciumcarbonats, 30 Teile Avibest-C-Asbestfasern, die einen Durchmesser von 200 \AA und eine Länge von $4\,000 \text{ \AA}$ aufwiesen und von der Firma Food Machinery and Chemical Corp. vertrieben werden und 20 Teile 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan zugegeben. Die fertige Mischung wurde dazu verwendet, Brandwände zwischen dem Maschinenraum und dem Kontrollraum schwerer Fahrzeuge festhaftend zu befestigen. Die Mischung zeigte nach ihrer Aushärtung eine sehr hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen und wirkte auch als isolierendes Hitzeschild.

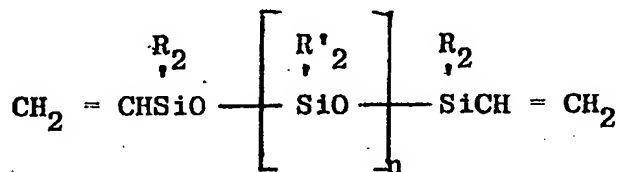
Obwohl in den vorstehenden Beispielen zahlreiche Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben wurden, sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß die vorliegende Erfindung ganz allgemein eine härtbare selbstklebende Masse und ein Verfahren zur Herstellung der daraus gehärteten Produkte umfaßt. Die wesentliche Komponente der Masse und des Verfahrens ist das flüssige Vinylsiloxanhydrolysat. Dieses flüssige Vinylsiloxanhydrolysat verleiht der Masse die selbstklebenden Eigenschaften.

Selbstverständlich können die flüssigen Vinylsiloxanhydrolysate neben den Vinylgruppen geringe Mengen organischer Substituenten tragen. Liegen beispielsweise in dem als Grundiermittel auf den Metalloberflächen verwendeten flüssigen Vinylhydrolysat geringe Mengen Methylgruppen vor, so wird die Haftung des Silicongummis gegenüber dem verbessert, was durch Verwendung eines flüssigen Vinylsiloxanhydrolysats als Grundiermittel erreicht wird. Das umgekehrte gilt für Glas und Polymethylmethacrylat.

ANSPRÜCHE

- 1) Härtbare selbstklebende Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gewichtsteilen:

- 1) 100 Teile eines flüssigen vinyl-kettenblockierten Polysiloxans der allgemeinen Formel



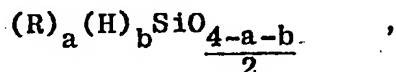
worin R und R' Reste aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit niedrigen Alkylresten enthält, wobei mindestens 50 Mol% der R'-Reste Methylreste sind und n einen Wert aufweist, der ausreicht, eine Viskosität von 1 000 bis 750 000 cSt bei 25°C zu ergeben;

- 2) 0 bis 50 Teile eines Organopolysiloxancopolymeren aus (R'')₃SiO_{0,5}-Einheiten, (R'')₂SiO-Einheiten und SiO₂-Einheiten, worin R'' einen Rest aus der Gruppe der Vinylreste und aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit niedrigen Alkylresten bedeutet, wobei das Verhältnis der (R'')₃SiO_{0,5}-Einheiten : SiO₂-Einheiten etwa 0,5 : 1 bis 1 : 1 beträgt und worin 2,5 bis 10 Mol% der Siliciumatome an Silicium gebundene Vinylgruppen enthalten;

- 3) 0 bis 200 Teile eines feinteiligen anorganischen Füllstoffs, der die Siliconelastomeren nicht verstärkt;

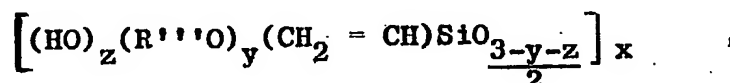
- 4) einen Katalysator aus der Gruppe Platin und seiner Verbindungen; 909887/1430

- 5) eine Menge eines flüssigen Organowasserstoffpoly-siloxans der allgemeinen Formel:



die ausreicht, 0,5 - 1,2 an Silicium gebundene Wasserstoffatome je an Silicium gebundenen Vinylrest in der unter 1) beschriebenen Masse zu ergeben, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung, a einen Wert von 1,00 - 2,00, b einen Wert von etwa 0,1 bis 1,2 und die Summe von a plus b gleich 2,00 bis 2,67 beträgt, wobei mindestens zwei an Silicium gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen;

- 6) 0,1 - 1 Teile eines flüssigen Vinylsiloxanhydrolysates der allgemeinen Formel:

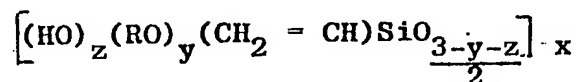


worin R'' einen niedrigen Alkylrest, x eine Zahl größer als 3, y einen Wert von 0,01 - 0,4 und z einen Wert von 0,1 - 0,4 aufweist und

- 7) 0 - 85 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorstehend beschriebenen Mischung eines Halogenkohlenstoffkatalysators als Inhibitor enthält, der aus der Gruppe der Halogenkohlenstoffverbindungen ausgewählt ist, die zwei Kohlenstoffatome und mindestens 3 Halogensubstituenten aufweisen, wobei diese Halogensubstituenten ein Atomgewicht von weniger als 126 aufweisen und sich an irgendeiner Stelle des Moleküls befinden.

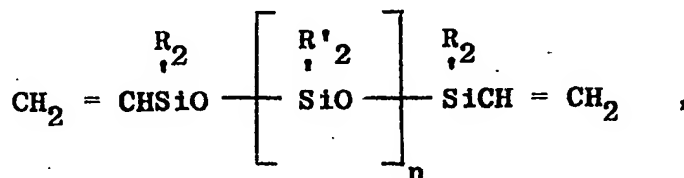
2. Härtbare Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß y einen Wert von 0,05 - 0,1 und z einen Wert von 0,2 - 0,4 aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung eines Verbundstoffes aus einem an ein Substrat gebundenen Silicongummi, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit einem flüssigen Vinylsiloxanhydrolysat der allgemeinen Formel;



überzogen wird, worin R' einen niedrigen Alkylrest, x einen Wert von mehr als 3, y einen Wert von 0,01 - 0,4 und z einen Wert von 0,1 - 0,4 aufweist und anschließend eine härtbare elastomere Siliconmasse aufgebracht wird, wobei diese Siliconmasse:

- 1) 100 Teile eines flüssigen vinyl-kettenblockierten Polysiloxans der allgemeinen Formel:

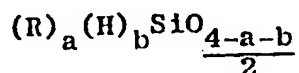


worin R und R' aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit niedrigen Alkylresten gewählt sind, wobei mindestens 50 Mol% der R' -Reste Methylreste sind und n einen Wert aufweist, der ausreicht, eine Viskosität von 1 000 - 750 000 cSt bei 25°C zu ergeben, weiterhin

- 2) 0 - 50 Teile eines Organopolysiloxancopolymeren aus $(\text{R}'')_3\text{SiO}_{0,5}$ -Einheiten, $(\text{R}'')_2\text{SiO}$ -Einheiten und SiO_2 -Einheiten enthält, worin R'' aus der Gruppe der Vinylreste und aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit

niedrigen Alkylgruppen gewählt ist, wobei das Verhältnis der $(R'')_3SiO_{0,5}$ -Einheiten : SiO_2 -Einheiten von 0,5 : 1 bis 1 : 1 beträgt und worin 2,5 - 10 Mol% der Siliciumatome siliciumgebundene Vinylreste enthalten, weiterhin

- 3) 0 - 200 Teile eines feinteiligen anorganischen Füllstoffs enthält, der die Siliconelastomeren nicht verstärkt, weiterhin
- 4) einen Katalysator aus der Gruppe Platin und der Platinverbindungen,
- 5) eine Menge eines flüssigen Organowasserstoffpoly-siloxans der allgemeinen Formel:



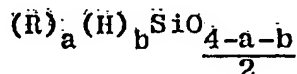
enthält, die ausreicht, 0,5 - 1,2 siliciumgebundene Wasserstoffatome je siliciumgebundener Vinylgruppe in der unter 1) beschriebenen Masse zu ergeben, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung, a einen Wert von 1,00 - 2,10 und b einen Wert von 0,1 - 1,0 aufweist und die Summe von a plus b 2,00 - 2,67 beträgt, wobei mindestens zwei an Silicium gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen und weiterhin

- 6) 0 - 85 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorstehend beschriebenen Mischung eines Halogenkohlenstoffkatalysators als Inhibitor enthält, der aus der Gruppe der Halogenkohlenstoffe ausgewählt ist, die zwei Kohlenstoffatome und mindestens 5 Halogensubstituenten tragen, wobei diese Substituenten ein Atomgewicht von weniger als 126 aufweisen und sich an irgendeiner Stelle des Moleküls befinden.

Härtbare

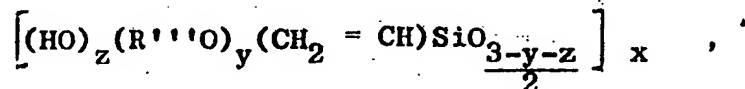
4. /Masse zur Verwendung in einem selbstklebenden Silicongummi, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gewicht:

- 1) 0 - 200 Teile eines die Siliconelastomeren nicht verstärkenden feinteiligen anorganischen Füllstoffs und
- 2) eine Menge eines flüssigen Organowasserstoffpoly-siloxans der allgemeinen Formel:



enthält, die ausreicht, 0,5 - 1,0 an Silicium gebundene Wasserstoffatome je an Silicium gebundenen Vinylrest, in der unter 1) beschriebenen Masse zu ergeben, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung, a einen Wert von 1,00 - 2,00, b einen Wert von etwa 0,1 - 1,2 aufweist und die Summe von a plus b = 2,00 = 2,67 beträgt, wobei mindestens 2 an Silicium gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen, weiterhin

- 3) 0,1 - 1 Teile eines flüssigen Vinylsiloxanhydrolysat der allgemeinen Formel:



worin R''' einen niedrigen Alkylrest, x eine Zahl größer als 3, y einen Wert von 0,01 - 0,4 und z einen Wert von 0,1 - 0,4 aufweist und

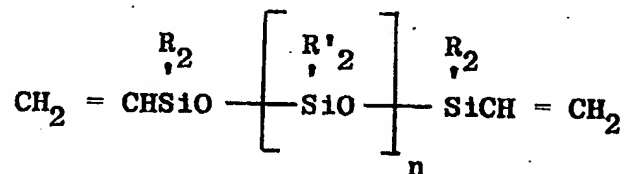
- 4) 0 - 85 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorstehend beschriebenen Mischung eines Halogenkohlenstoffkatalysators als Inhibitor enthält, der aus der Gruppe der Halogenkohlenstoffverbindungen ausgewählt ist, die

zwei Kohlenstoffatome und mindestens 3 Halogensubstituenten tragen, wobei diese Halogensubstituenten ein Atomgewicht von weniger als 126 aufweisen und sich an irgendeiner Stelle des Moleküls befinden.

5. Härtbare Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß y einen Wert von 0,05 - 0,1 und z einen Wert von 0,2 - 0,4 aufweist.

6. Härtbare Masse zur Verwendung in einem selbstklebenden Silicongummi, dadurch gekennzeichnet, daß sie

1) 100 Teile eines flüssigen vinyl-kettenblockierten Polysiloxans der allgemeinen Formel:



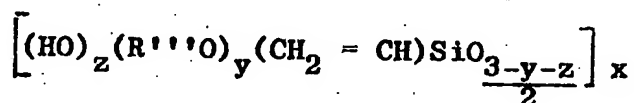
enthält, worin R und R' Reste aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit niedrigen Alkylgruppen sind, wobei mindestens 50 Mol% der R'-Reste Methylreste sind und worin n einen Wert aufweist, der ausreicht, eine Viskosität von 1 000 - 750 000 cSt bei 25°C zu ergeben, weiterhin

2) 0 - 50 Teile eines Organopolysiloxancopolymeren aus (R'')₃SiO_{0,5}-Einheiten, (R'')₂SiO-Einheiten und SiO₂-Einheiten enthält, worin R'' einen Rest aus der Gruppe der Vinylreste und der Reste aus der Gruppe der niedrigen Alkylreste, der einkernigen Arylreste, der Cycloalkylreste mit 5 - 7 Ringkohlenstoffatomen und der einkernigen Arylreste mit niedrigen Alkylgruppen bedeutet,

909887/1430

worin das Verhältnis der $(R''')_3SiO_{0,5}$ -Einheiten zu den SiO_2 -Einheiten 0,5 : 1 bis 1 : 1 beträgt und worin 2,5 - 10 Mol% der Siliciumatome an Silicium gebundene Vinylgruppen enthalten, weiterhin

- 3) 0 - 200 Teile eines feinteiligen anorganischen Füllstoffs enthält, der das Siliconelastomere nicht verstärkt, weiterhin
- 4) einen Katalysator aus der Gruppe Platin und der Platinverbindungen enthält, weiterhin
- 5) 0,1 - 1 Teile eines flüssigen Vinylsiloxanhydroly-
sats der allgemeinen Formel:



enthält, worin R''' einen niedrigen Alkylrest, x eine Zahl größer als 3, y einen Wert von 0,01 - 0,4 und z einen Wert von 0,1 - 0,4 bedeutet, und weiterhin

- 6) 0 - 85 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der vorstehend beschriebenen Mischung, eines Halogenkohlenstoffkatalysator als Inhibitor enthält, der aus der Gruppe der Halogenkohlenstoffverbindungen mit 2 Kohlenstoffatomen und mindestens 3 Halogensubstituenten gewählt ist, worin diese Halogensubstituenten ein Atomgewicht von weniger als 126 aufweisen und sich an irgendeiner Stelle des Moleküls befinden.

7. Härtbare Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß y einen Wert von 0,05 - 0,1 und z einen Wert von 0,2 - 0,4 aufweist.